

5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-100561

(43)Date of publication of application : 25.04.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 01-236941

(71)Applicant : JAPAN CARLIT CO LTD:THE

(22)Date of filing : 14.09.1989

(72)Inventor : WATANUKI TOSHIKI
KONO MICHIOYUKI
ISA ISAO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner stable in conductivity at low cost by attaching a conductive polymer to the surface of each core particle.

CONSTITUTION: The conductive polymer, such as an oxidation polymer of aniline, pyrrole, thiophene, derivatives thereof, is attached to the surface of each core particle for composing the toner by immersing the core particles into at least one kind of solvent, such as water or methanol, and stirring them in the presence of at least one kind of monomer, such as aniline or pyrrole, and an oxidant and a dopant, thus permitting an electrophotographic toner satisfying the requirement of stability to be obtained at low cost.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-100561

⑤ Int.Cl.⁵
G 03 G 9/08

識別記号 庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月25日

7144-2H G 03 G 9/08 3 7 1
3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 平1-236941

⑰ 出 願 平1(1989)9月14日

⑱ 発 明 者 綿 貫 俊 朗 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑲ 発 明 者 河 野 通 之 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

⑳ 発 明 者 伊 佐 功 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央
研究所内

㉑ 出 願 人 日本カーリット株式会 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
社

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1 トナーを構成する芯物質の表面に導電性高分子を付着させたことを特徴とする電子写真用トナー。

2 導電性高分子が、アニリン、ピロール、チオフェンまたはそれらの誘導体のポリマーからなることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真において静電潜像を現像するためのトナーに関し、詳しくは、導電性付与物質として機能しうる導電性高分子を芯物質表面に付着させた新規な電子写真用トナーに関する。

(従来技術)

電子写真は光導電性物質などにより構成された光導電体上に潜像を形成し、これを粉末現像剤で

現像して顕像化、さらに熱あるいは圧力、場合によっては溶剤により紙上に定着する方法が一般的である。このような電子写真の現像剤としては①結着樹脂に磁性粉、着色剤、導電性付与物質、電荷調整剤および流動性改良剤等を分散させた1成分系現像剤と、②結着樹脂に着色剤、導電性付与物質、電荷調整剤および流動性改良剤等を分散させたトナーと、鉄粉またはフェライト粉のキャリアとの混合物よりなる2成分系現像剤とに大別することができる。

2成分系現像剤は、キャリアとの摩擦により荷電せしめたトナーを静電潜像に付着せしめることにより現像を達成するものである。一方、1成分系現像剤である磁性トナーはその抵抗値により異なり、導電性トナーでは感光体の静電荷による逆極性電荷の誘導により、高抵抗トナーでは同一トナー粒子内での分極や電荷注入によりトナーが感光体に付着する。更に2成分系現像剤に似た荷電性を有する絶縁性トナーも用いられ、これはトナーを搬送するための部材またはトナー同士の摩擦

によりトナーに電荷を与えることにより感光体に付着させるものである。このようなトナーの導電性あるいはまた摩擦帯電量に影響を与える絶縁抵抗をコントロールするための導電性付与物質として導電粒子が用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記導電性粒子として着色剤の役目も兼ねるカーボンブラックが用いられているが、カーボンブラックは吸湿性が大きいため、特に2成分系現像剤においてはこの添加量が多すぎると、高湿度雰囲気での転写性が低下し、少なすぎると帯電量が増加となり画質に悪影響を与えるなどの問題点を有している。また、1成分系の磁性トナーにおいては、トナー中に多量の磁性体や着色剤が含まれるところへ、更にカーボンブラックやグラファイトなどの導電性粒子を添加するには限度があった。更に導電性は表面現象であるため、カーボンブラック等の層をトナーを構成する芯物質表面に形成して導電層とすることが多いのであるが、これら導電性微粒子をその表面に付着させ、導電性

を安定にするためにはその表面にカーボンブラック等の粒子を融着させる必要があるなど複雑な工程をとらなければならない。

本発明は、このような従来法の問題点を改善せしめるトナーを安価に提供することを目的としてなされたものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記目的を達成するため種々検討した結果、芯物質の表面に導電性高分子を付着させたトナーが上記目的に十分対応できる優れた性質を持つという新たな知見を得るに至り本発明を完成した。

すなわち本発明はアニリン、ピロール、チオフェンおよびそれらの誘導体の酸化重合体である導電性高分子をトナーを構成する芯物質の表面に付着させたことを特徴とする電子写真用トナーである。

本発明の導電性高分子とはアニリン、ピロール、チオフェンまたはそれらの誘導体を酸化重合せしめたものであり、該誘導体とはアニリンの2位ま

たは3位、ピロールおよびチオフェンの3位または4位を炭素数1～18のアルキル基またはアルコキシ基で置換した化合物を意味する。

芯物質の表面に導電性高分子を付着させる方法としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトニトリルの1種または2種以上からなる溶剤中に芯物質を浸漬し、アニリン、ピロール、チオフェンまたはそれらの誘導体(以下、モノマーと略す)の1種または2種以上と酸化剤およびドーバントの存在下、-40～50℃の温度で1分～10時間攪拌することにより、芯物質表面に該モノマーの酸化重合体を付着させ、電子写真用トナーを製造する。

上記方法において、水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトニトリル以外の溶剤も用いることができるが、モノマーの酸化重合体が処理液中で芯物質への付着に供されずに単独で沈降する割合を減らし、重合体の利用率を上げるためには、上記溶剤の使用が好ましい。

酸化重合に用いられる酸化剤としては、塩素、

臭素、ヨウ素等のハロゲン類；塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン等の金属ハロゲン化物；過酸化水素等の過酸化物；過硫酸、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸およびその塩；ヨウ素酸、過塩素酸カリウム等のハロゲン酸およびその塩；過マンガン酸カリウム、クロム酸等の遷移金属化合物；硝酸、硫酸等のプロトン酸、オゾン、酸素等が挙げられ、これらは、単独または混合して用いられる。

本発明で使用するドーバントは、一般に使用されるアクセプター性のドーバントである。具体的には、塩素、臭素、ヨウ素、塩化水素等のハロゲンアニオン；ヘキサフロロリン、ヘキサフロロヒ素、テトラフロロホウ素等のハロゲン化物アニオン；アルキルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸アニオン；過塩素酸、過塩素酸カリウム等過塩素酸アニオン；硫酸等の硫酸アニオンが挙げられ、これらは単独または混合して用いられる。

重合時におけるモノマー、酸化剤およびドーバントの量は、処理されるトナーの量、形状、大き

さおよび所望する抵抗値によっても異なるが、モノマーの量は溶剤100重量部に対して0.05～30重量部、酸化剤は溶剤100重量部に対して0.05～30重量部、ドーパントは溶剤100重量部に対して0.01～20重量部、芯物質は溶剤100重量部に対して0.1～50重量部とすると、芯物質粒子に効率良く導電性高分子を付着させることができる。モノマーを重合させる際の温度は、 $-40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度である。

前記方法において酸化剤として塩化第二鉄のような鉄(II)塩を用いた場合には、導電性高分子中に含有された鉄塩を従来公知の方法によって磁性を有する鉄の化合物に変えることができる。例えばpH調整剤を含む溶液中に導電性高分子を付着した芯物質を入れ、加熱処理および必要に応じて酸素ガスの導入を併用するなどの方法を挙げることができる。

本発明に用いる芯物質を構成する材料とは、樹脂成分に必要により磁性粉、着色剤、流動性改良

によりトナー芯物質を得、導電性高分子を付着させる方法などがありその粒径は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度とするのが望ましい。

また、本発明のトナーはキャリアーと混合して2成分系現像剤として使用することもできるが普通は1成分系現像剤として使用するために、芯物質は磁性材料を添加したものを調整するのが望ましい。芯物質を構成する結着樹脂中に含有せしめる磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性元素およびこれらを含む合金や化合物であるマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどが適宜使用でき、その粒度としては $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、結着樹脂100重量部に対して10～120重量部、より好ましくは30～100重量部含有することが好適である。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。なお実施例中の部とは、重量部を表す。

剤および電荷調整剤等を混入せしめたものであり、樹脂成分には、例えばスチレン樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、スチレンーブタジエン共重合樹脂、スチレンーマレイン酸共重合樹脂等のスチレン系共重合樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、パラフィンワックス、ケトン樹脂等を挙げることができ、これらは単独または混合して用いられる。導電性高分子は一般的には黒色であり、それ自体着色剤としての機能も有するが、カーボンブラックまたはその他の染料、顔料を着色剤として芯物質に混入せしめても何らさしきわらない。

本発明のトナーの製造にあたっては、芯物質構成材料を熱ロール、ニーダー等の熱混練機によって良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって芯物質を得、この芯物質に導電性高分子を付着させる方法、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させること

実施例1

スチレンーブチルアクリレート共重合体81部、マグネタイト38部、低分子量ポリエチレンワックス3部を混合する。この混合物をロールミルで加熱溶融混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎した後、更にジェットミルを用いて微粉碎する。次いで風力分級機を用いて分級し、粒径 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の芯物質を得た。

水81.3部と塩化鉄(III)六水塩8.13部からなる溶液に、この芯物質4.88部をメタノール4.88部で湿らせ添加した。この混合液を 0°C で攪拌しながら、ピロール0.81部を水20部で溶解した液を添加し3分間攪拌し、ろ別した。水、次いでメタノールで洗浄後、乾燥し黒色の導電性磁性トナーを得た。このトナーは $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を示した。この磁性トナーを用い、酸化亜鉛感光体に形成した静電潜像を顕像化し、記録紙上に画像を転写させたところ、カブリのない鮮明な画像が得られた。

実施例2

スチレン-メチルメタクリレート共重合体58部、マグネタイト36部低分子量ポリエチレンワックス2.5部、カーボンブラック3部を混合した。この混合物を実施例1と同様の工程で処理し、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の芯物質を得た。

水69部、塩化鉄1.3部およびアニリン0.8部よりなる水溶液にこの芯物質4部をアセトニトリル4部で湿らせ添加した。この混合液を攪拌しながら0℃に冷却し、1N-硫酸17.9部および過硫酸アンモニウム3.2部からなる液を添加し、20分間攪拌した。ろ過後、水、メタノールで洗浄し、乾燥して、黒色の磁性トナーを得た。このトナーは $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を示した。この磁性トナーを用い、酸化亜鉛感光体に形成した静電潜像を顕像化し、記録紙上に画像を転写させたところ、ガブリのない鮮明な画像が得られた。

実施例3

水30部、アセトニトリル31.3部と塩化鉄(Ⅲ)六水塩8.13部からなる溶液に、実施例

を約1:1に調整して90℃で60分間加熱処理するとポリピロール中に含有する鉄の塩は磁性酸化物となった。この磁性酸化物を含有するポリピロールを付着した芯物質をろ別し、水洗後、乾燥して磁性トナーを得た。このトナーは $8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を示した。この磁性トナーを用い、酸化亜鉛感光体に形成した静電潜像を顕像化し、記録紙上に転写したところ、ガブリのない鮮明な画像が得られた。

(発明の効果)

本発明においては必要により着色剤、磁性粉、電荷調整剤等を混入せしめた高分子樹脂またはゴムの微粒子からなる芯物質の表面に、簡単な装置を用い、溶液中で攪拌するという簡単な方法で導電性高分子を付着させることができる。導電性高分子の1部は芯物質と複合化し、更に一般的には極めて薄い層となり芯物質を被覆しているために、この付着は強固となる。

本発明の電子写真用トナーは $1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度までその抵抗を自在に制御で

2で得た芯物質4.88部をアセトニトリル4.88部で湿めらせ添加した。この混合液を室温で攪拌しながら3-メトキシチオフェン0.81部をアセトニトリル20部で溶解した液を添加し30分攪拌し、ろ別した。水、次いでメタノール洗浄後、乾燥し、黒色の磁性トナーを得た。このトナーは $6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を示した。この磁性トナーを用い酸化亜鉛感光体に形成した静電潜像を顕像化し、記録紙上に転写したところ、ガブリのない鮮明な画像が得られた。

実施例4

スチレン-ブチルアクリレート共重合体70部、マグネタイト24部、低分子量ポリエチレンワックス2.5部、カーボンブラック3部を混合した。この混合物を実施例1と同様の方法で処理し、粒径 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の芯物質を得た。この芯物質を実施例1と同様に処理して、芯物質表面にポリピロールを付着させ黒色の磁性トナーを得た。このトナーは $6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を示した。このトナーを水酸化ナトリウム水溶液中に入れpH

き、また導電性高分子の導電機構は電子伝導であるために周囲環境、特に湿度に影響されるようなことは全くなく安定である。

更に導電性高分子は一般的には黒色であるために着色剤としての機能をも有し、モノマーの酸化重合時に酸化剤として鉄(Ⅲ)塩を用いれば公知の方法により導電性高分子に磁性を付与することもできる。

従って、本発明により、より高い機能および安定性が要求されるトナーの特性を満足する電子写真用トナーを安価に提供することが可能になった。

特許出願人 日本カーリット株式会社